

# 学 位 論 文 要 旨

氏 名      本名 美佳



論 文 題 目

人工股関節材料合金の不動態被膜の損傷と再形成に対する  
摩擦ストローク長さの影響

指 導 教 授 承 認 印

氏 平      政 伸



# 人工股関節材料合金の不動態被膜の損傷と再形成に対する

## 摩擦ストローク長さの影響

本名 美佳

### 【背景】

整形外科領域では転倒による大腿骨骨折や変形性股関節症などに対して人工股関節置換術が広く行われてきている。しかし、術後に痛み、過敏症、周囲組織の壊死などを発症し、数年で再手術を余儀なくされる症例が報告されるようになった。主流の人工股関節はモジュラー型であるため、固体同士の接触面を持っている。例えばベアリング面だけではなく、ステムとネック間や、ヘッドとネック間のテーパー結合が該当する。再手術で抜去したテーパー結合における変色が報告されている。ここで腐食が発生した結果、溶出した金属イオンや脱落した摩耗粉が生体の有害反応を誘発するとされている。

人工股関節の材料としてコバルトクロム（CoCr）合金がある。表面に形成された不動態被膜は耐食性に寄与している。これは非常に薄いため低い剪断応力でも容易に損傷される。その結果、損傷部位は基材合金が露出し金属イオンが溶出する。しかし周囲環境との反応により不動態被膜は再形成される性質がある。テーパー結合は金属同士の接触面になっている。そのためフレッシングと呼ばれる微小振幅の摩擦が発生し、不動態被膜を損傷するのではないかと考えられている。一方、ベアリング面は関節の動作のためテーパー結合で予想されるよりも長いストロークの摩擦にさらされていることは明白である。しかし抜去したヘッドにテーパー結合で報告されたような変色は確認されない。不動態被膜の損傷、その後に続く再形成に対して、摩擦ストロークの違いはどのように影響しているかは明確ではない。本研究では、CoCr 合金同士の往復動摩擦実験をもとに、不動態被膜の損傷、再形成に対する微小な摩擦ストローク長さの影響を調べることを目的とした。

### 【方法】

Co-28Cr-6Mo ピンと同素材ディスクを研磨し鏡面仕上げとした。蒸留水で 5 min 超音波洗浄しアセトンで仕上げた。摩擦面以外を絶縁用テープで覆った。これらの試料を摩擦試験機にて摩擦した。ピンは摩擦試験機のピンホルダーに固定した。ディスクは PBS(-) 200 ml で満たした容器の中央に固定した。ピンは荷重 10 N を加えたまま、ディスクに垂直に接触させ 30 min 静止させた。続いて固定したピンに対してディスク側を往復運動させ 30 min 摩擦した。摩擦の往復ストロークは 0.08 mm から 1.0 mm とした。摩擦終了後は荷重をかけたまま再び 30 min 静止させた。90 min 間のピンの電位変化を Ag/AgCl 電極とハイインピーダンスエレクトロメータで測定した。測定は各ストロークで 6 回行った。摩擦直前の安定した電位と摩擦後の低下した電位との差  $\Delta V$  を求め、不動態被膜の損傷の指標とした。また摩擦停止時の電位から摩擦直前の安定した電位の 63 % まで回復する時間  $\tau$  を求め、不動態被膜の再形成の指標とした。微小硬さ試験機にて試験力 9.801 N

とで不動態被膜を損傷させていると言える。一方、長い摩擦ストロークは不動態被膜を剪断して剥がすことによって損傷を大きくすることが示唆される。 $\tau$ の結果は、ストロークが長い方が不動態被膜の回復時間が短い傾向にあることを示した。一方ストロークが短いと不動態被膜の損傷が軽い割には回復時間が長い傾向にあった。このことから再形成が完了するまでは基材合金からの金属イオンの溶出が生じていることが示唆される。これらの結果は摩擦が合金に対してもたらず機械的活性化で説明できるかもしれない。摩擦は不動態被膜を剪断し脱落させて基材合金表面を露出させる。露出した新生面が格子欠陥を持ち化学活性を示すため、短い $\tau$ として表れているのではないかと考えられる。摩擦ストロークが短い場合は剪断による新生面の露出部位が少なく結果として活性を示す部位も少なくなったのではないかと考えられる。さらに実験した全てのストロークで電位の上昇は認められたため、不動態被膜は所要時間の長短はあれども再形成はしているとみなされる。短い摩擦ストロークが回復時間を延長させるのではなく、むしろストロークが長い摩擦は新生面の露出を拡大して表面の化学活性をもたらしした結果、回復時間を短縮させたと言える。

0.18 mm, 1 mm における SEM 像で確認された付着物は EDX より P の含有が判明した。これは PBS(-)由来であると見られる。付着した P は平坦な表面よりも摩擦痕や試料準備の研磨痕に比較的多く分布していた。合金を取り巻く PBS(-)は、活発に剪断されたか、あるいは、凹凸のある部位に多く吸着したものとみられる。ストローク 0.08 mm で付着物が確認されなかったのは、ストロークが短いために剪断による表面の機械的活性化が十分ではなかったか、あるいはピンとディスクの接触点に PBS(-)が侵入しにくく、吸着しにくかったためと考えられる。さらにストローク 1 mm で確認された微粒子には、合金由来の元素のほか PBS(-)由来のものが存在していた。これは摩耗粒子の組成は剪断で脱落した合金の元素だけではなく、環境物質も抱き込んでいる可能性を示唆している。摩擦面に吸着した環境物質が不動態被膜と共に塑性変形し、混ざり合ったのちに剪断され脱落したり沈着したりするのではないかと考えられる。吸着した環境物質の種類が不動態被膜の組成に関係していることは知られている。また、人工股関節のテーパー結合の変色においてリン酸クロムを含んだ腐食生成物が見られたという報告とも矛盾しない。

#### 【結論】

本研究では人工股関節の材料である CoCr 合金同士の往復動摩擦実験と表面分析を行った。その結果、調べた全ての摩擦ストロークで不動態被膜の損傷と再形成が生じることが確認された。確認したストロークにおいて、長い場合は不動態被膜を剪断し損傷は大きくなるが、再形成の時間が短縮されることを示した。また摩擦部位の付着物の組成において、合金由来の元素の他、環境物質の含有も示した。ストロークが短い場合は不動態被膜を激しく剪断せず塑性変形させていると見られた。この損傷は大きくないが再形成に時間を要していたため、その間に金属イオンが溶出する可能性が示唆された。今回の結果は、人工股関節のモジュラーのデザインや表面加工精度の改善により、インプラントとしての寿命を向上させたり、生体の有害反応の誘発を減少させたりできる可能性を示唆している。